

Elementos técnicos para las tolerancias de algunas características químicas de las lanas lavadas y carbonizadas

(Rapport n.º 8, Comité Técnico de la Federación Lanera Internacional, París, 8-10 diciembre 1969)

Helmut Zahn, Hans-Joachim Henning y Günter Blankenburg

RESUMEN

En la Conferencia Internacional Lanera, celebrada en mayo de 1967, se establecieron valores estandar para el valor del pH del extracto acuoso, para el contenido en ácido, para la solubilidad alcalina y para el extracto diclorometánico de lanas lavadas, así como de lanas carbonizadas. Estos valores se registraron en el Catálogo de Normas de la Federación Lanera Internacional. Los mismos dieron lugar a críticas y se hicieron diversas contrapropuestas. De éstas se discuten las propuestas de la Comisión Offermann y del Grupo de Trabajo Kulenkampff. Del resumen de los diferentes aspectos técnicos, se deduce la recomendación de aceptar en esencia las especificaciones propuestas por la Comisión Offermann.

1. Antecedentes

En la 36.^a Conferencia Lanera Internacional que tuvo lugar en 1967 en Bruselas, se fijaron algunos valores tipo de características químicas de las lanas lavadas y carbonizadas. Los mismos se reproducen en el «Blue Book» (página 28 b). En principio, tal evolución es de desear para la estimación objetiva de las propiedades de la lana. No obstante, estos valores tipo propuestos en Bruselas provocan, en parte, críticas importantes por parte de la ciencia y de la técnica.

H. Zahn (21) escribe al respecto:

«Los científicos critican en efecto en el "Blue Book" el límite superior del pH, fijado en 11 para los peinados y también el valor tolerado del 25 % para la solubilidad alcalina. De una parte, estas cifras se alejan de los valores de experiencias realizadas en la industria e institutos de investigación (ta. 4 de van Overbeke); de otro lado, la conservación de estos límites superiores anularían los esfuerzos de los científicos para convencer a la industria de la necesidad de trabajar, con todas las precauciones posibles, en los tratamientos químicos de la lana y en particular de no someterla a una alteración en un tratamiento alcalino o en el blanqueamiento.»

Como consecuencia de ello, han sido muchos los debates habidos relativos a los valores tipos fijados. Varias contrapropuestas ha sido el resultado. En diciembre de 1967, el Laboratorio de Ensayos, Controles, Análisis, Investigación Industrial de Mazamet propuso al Comité Técnico de la Federación Lanera Internacional, valores estandar alterados. En colaboración con el Deutsches Wollforschungsinstitut, fueron modificadas en mayo de 1968, y fueron sometidas a dicho Comité. Al mismo tiempo, se discutió un convenio, proposición hecha conjunta-

mente por los representantes de los Lavadores y Carbonizadores Belgas y del Deutsches Wollforschungsinstitut.

De otro lado, la Comisión Offerman que se encargó de introducir los métodos de control cuantitativo para lanas lavadas, hizo una contrapropuesta cuya formulación más reciente se remonta al otoño de 1968.

Dentro del cuadro del Comité de la lana de la Federación Lanera Internacional, el señor Kulenkampff formó un grupo de trabajo comprendiendo representantes de varios países. En la primavera de 1969, este grupo elaboró igualmente una contrapropuesta.

En la tabla siguiente, se han reunido los diferentes valores:

Tabla de valores estandar del «Blue Book» y de los valores de contrapropuestas diversas

	<i>Blue Book Bruselas 1967</i>	<i>Mazamet Diciembre 1967</i>	<i>Montreux Comité Técnico</i>	<i>Mayo 1968 Lavadores Carboniza- dores</i>	<i>Comisión Offerman Otoño 1968</i>	<i>Grupo de trabajo Kulenkampff Primavera 1969</i>
<i>Materia lavada</i>						
Valor del pH	7-11	5-9,5	5-10	máx. 10,5	máx. 10	5-10
Solubilidad alcalina en %	11-25*)	máx. 20*)	11-20*)	máx. 20*)	10-20	10-20**)
Extracto en diclorometano en %	1,25	1,25			0,3-1,0	máx. 1,0
<i>Materia carbonizada</i>						
Valor del pH	4-8	4-8	4-8	4-8	5-8	4-7,5
Porcentaje en ácido libre (calculado como ácido sulfúrico)	máx. 1,0	máx. 0,7			máx. 0,5	máx. 0,9
Solubilidad alcalina en %	11-25*)	máx. 20*)	máx. 22*)	máx. 25*)	11-22*)	11-22**)
Extracto en diclorometano en %						máx. 1,0

* Estos valores se entienden para lana normal no blanqueada.

** Estos valores se entienden para materia normal, no blanqueada antes o después del tratamiento. Para las borras carbonizadas, el valor de la solubilidad alcalina está comprendido entre 11 % - 25 %.

La propuesta del grupo de trabajo Kulenkampff se ha discutido en el Comité Técnico de la F.L.I. en París, Junio 1969. Al final de la parte del informe que trata al respecto, se dice:

«Sobre la propuesta del señor Bona, la Sub-Comisión reconoce que no hay oposición de principio a los valores propuestos por el G. T. Kulenkampff, debiendo justificarse técnicamente los valores propuestos en la próxima sesión por parte de la delegación alemana.»

Este rapport ha sido redactado tomando como base esta conclusión.

2. Temas propuestos

Existen muchas publicaciones sobre la mejor manera de lavar la lana, y sobre la cantidad de álcali o de ácido a utilizar en el lavado o el carbonizado de la lana.

El objeto de este rapport no es el de revisar de manera enciclopédica todos estos trabajos para dar un punto de vista técnico sobre la mejor fijación de los valores estandar mencionados en el capítulo precedente. Más bien se tiene la intención de tratar, en primer lugar, los puntos objeto de discusión, como el límite superior del pH de la lana lavada y el mismo límite inferior del pH de las materias carbonizadas. Del mismo modo, se desea reunir argumentos que facilitarán la decisión relativa a la elección de los diferentes valores máximos de la solubilidad alcalina (S.A.). En lo que se refiere al límite inferior de la S.A. no hay necesidad de nuevos comentarios, ya que se ha llegado a un acuerdo, en gran parte, sobre este punto.

Este rapport quiere esencialmente limitarse a los aspectos que interesan directamente al comercio y a la industria lanera y también a la confección. Las justificaciones científicas, por ejemplo, de las posibles alteraciones de la lana producidas por un exceso de sosa (pH demasiado elevado) o un exceso de ácido sulfúrico (pH demasiado bajo), se explican en los tratados, los ensayos, los manuales y los artículos de resúmenes que se refieren a este tema.

3. Razones para un límite superior del valor de pH 10 para una lana lavada

3.1. Modificación de la lana

3.1.1. Degradación química de la lana

Por la acción de los álcalis, la lana se modifica y se degrada químicamente. En todos los procesos de transformación donde la lana se somete a un baño alcalino, se debe, en lo posible, proceder de manera prudente.

Esto es verdaderamente cierto para el lavado de la lana sucia como R. Hullah (1) afirma a continuación:

«El desengrasado de lana cruda es el primer proceso húmedo —punto de partida donde el tratamiento deberá ser químicamente suave para obtener un buen artículo de lana.»

En cuanto a C. L. Bird (2) exige el siguiente requisito:

«La temperatura no deberá permitirse que suba por encima de 50°C y el valor del pH no deberá exceder de 10 al objeto de evitar que se dañe o amarillee la lana, pero la temperatura no debe ser, en modo alguno, inferior al punto de fusión de la lana (40-45°C).»

Si se añade demasiada sosa al baño de lavado y si la temperatura es demasiado elevada durante un tiempo demasiado largo, entonces los enlaces cisteínicos de la lana son atacados y se forma lantionina. El valor normal del contenido en lantionina de una lana lavada y peinada es, como máximo, de 0,3 %. Un contenido más elevado en lantionina es prueba de una modificación de la lana y, en tales casos, se ha encontrado que el pH del extracto acuoso está comprendido entre 10,2-10,4. Por consiguiente, la exigencia de que el pH del extracto acuoso de la lana sea, como máximo, igual a 10,0 es una cierta protección contra una acción alcalina demasiado elevada en el lavado de la lana. Esta protección no es del 100 %, ya que el pH puede ser después rebajado. Independientemente de esto, la exigencia es totalmente justificable, no solamente por respetar el valor máximo de pH 10, pues la lana lavada debe estar en un estado lo mejor posible, sino por permitir igualmente trabajarla más adelante sin daño. Esto no es válido para valores elevados de pH del extracto acuoso, lo que demostraremos más tarde.

3.1.2. Pérdida de resistencia

Una disminución marcada de la resistencia de la lana no puede producirse sino por un fuerte ataque alcalino.

H. Zahn, G. Blankenburg y E. Siepmann (4), han demostrado una y otra vez que en el tratamiento de la lana por una solución de carbonato de sosa $n/10$, a 45°C durante 30 minutos, se produce una disminución del 3,6 % del trabajo de deformación. Así las propiedades de resistencia son (aunque aisladamente sean insuficientes) un argumento más para la exigencia pedida del valor máximo de pH 10.

3.1.3. Color de la lana

El color de la lana lavada es, para algunos usos de una importancia considerable y es, de hecho, una de las características a revisar. En la literatura se encuentran varias indicaciones concordantes, según las cuales el amarilleamiento de la lana se vuelve más importante cuando el lavado se hace en un medio más alcalino. R. Hullah señala en su informe ya citado (1), a propósito de una observación del señor Robinet, que la lana lavada en un medio no iónico, es más blanca que la lavada en un baño jabón sosa:

«La diferencia de color encontrada parece ser efecto del pH, según ensayos interlaboratorios debidamente comprobados.»

B. Koussens, P. Ponchel y G. Mazingue (5), han comparado tres procesos de lavado, a saber: un lavado en sosa/jabón, otro en medio no-iónico y el tercero en medio neutro. El pH del extracto acuoso de la lana es respectivamente de 9,8; 9,9; 8,7. Dichos autores llegaron a la siguiente conclusión:

«Los resultados ponen en evidencia ciertas ventajas del lavado con detergente neutro, del que lo más importante es el mejoramiento del grado de blanco del peinado.»

«La diferencia es apreciable, los otros dos lavados son contiguos a los blancos más próximos...»

A la vista de estos resultados es preciso señalar, con respecto al color de la lana, que se trata ya de un resultado desfavorable para los valores de pH superiores a 9,8. Por consiguiente, para el color de la lana, el límite de pH 10 es claramente demasiado alto.

Se debe igualmente mencionar en este informe el color amarillo de ciertas lanas en rama, producido por mugre demasiado alcalina. W. L. Onions (6) ha reunido en su libro la literatura a este respecto, y señala, bajo el título «Canary Stain»:

«La decoloración amarilla intensa, no lavable, de muchas lanas puede no ser debida a la acción bacteriológica sino al daño producido por la suciedad de alcalinidad excepcionalmente elevada.»

3.1.4. Carga de la lana

Se debe mencionar que a un valor elevado de pH, a la lana se asocia un cierto grado de alcalí, es decir que el peso de la lana (muy costosa) se ve aumentado por la presencia de un producto químico poco caro. Se podría decir que la lana ha sido cargada. No existe una estrecha correlación entre el grado en alcalí y el pH del extracto acuoso de la lana. Según un informe de H. Zahn (7) resulta, para la lana lavada que cuando su pH es superior a 10, el grado en sosa está comprendido entre 0,3 y 0,7 %. Tal aumento de peso de la lana de alrededor 0,5 %

parece admisible, pero éste no debe ser mayor. La curva en función del pH del grado en sosa aumenta de una manera brusca cuando el pH es superior a 10. Sólo con este aumento se puede justificar la fijación del límite superior de pH a 10.

3.1. Influencias desfavorables de los valores elevados de pH para los tratamientos ulteriores

3.2.1. Generalidades

Se ha mencionado anteriormente que para una lana lavada o peinada, se debe exigir que la misma se encuentre no solamente en las condiciones de mejor calidad posible, sino que las operaciones posteriores puedan ser realizadas sin alteración posible, de manera que se excluya el riesgo de alteración acumulativa. H.-J. Henning (8) dice al respecto:

«... Por otra parte, se debe poner en evidencia que una lana con un pH demasiado elevado, si no se caracteriza inicialmente por modificaciones notables, puede a pesar de ello peligrar en tratamientos posteriores. En el secado, en el vaporizado, en el lavado, en el fijado, en el lustrado, y en otros tratamientos en los que intervengan el calor y la humedad, existe el peligro de que una lana demasiado alcalina se modifique y se altere. Estudios efectuados sobre casos prácticos, en los que la lana tenía un comportamiento desfavorable en los tratamientos ulteriores, han demostrado varias veces, que la causa del defecto era debida a un pH demasiado elevado.»

En relación con esto, se recogen algunos argumentos en el transcurso del presente informe.

3.2.2. Posibilidad de almacenamiento de la lana

Una lana debe presentar una estabilidad suficiente en su almacenaje, de manera que tenga buena aptitud en los tratamientos industriales y también una facilidad satisfactoria de empleo. En las condiciones normales, la aptitud de la lana para su almacenaje, es excelente. A pesar de esto, se pueden producir casos de alteración como W. J. Onions (6) informa a continuación:

«En la práctica, la lana se ve más dañada por los mohos que por las bacterias, aunque pocas especies (principalmente los Actinomicetos) sean activos en la lana misma. Algunas especies se multiplican en contaminantes como mugre y almidón, produciendo manchas que decoloran la lana. La lana no siempre está húmeda cuando se reproducen en ella algunos mohos; es suficiente una humedad del 24 % para que se cree tal situación. Tales condiciones pueden fácilmente presentarse en un almacén húmedo o bien cuando se añada agua a cinta peinada con intención de llevar la humedad a la oficial utilizada comercialmente del 19 %.»

Existe cierta influencia del pH del extracto acuoso de la lana sobre su estabilidad en el almacenaje, como mencionan B. Koussens, P. Ponchel y G. Mazinque (5) en su artículo sobre la comparación de los diferentes procedimientos de lavado de la lana con mugre.

«Por el contrario, una alcalinidad más débil puede presentar una ventaja en el almacenaje, evitando un amarilleamiento de la materia.»

W. V. Bergen (9) dice:

«El crecimiento de hongos ocurre normalmente sólo cuando la fibra o tejido se almacena en condiciones húmedas, tales como después del desengrasado. En tanto que los hongos pueden incluso crecer en condiciones ácidas, el baño bacteriológico es más probable que ocurra bajo condiciones neutras o alcalinas.»

3.2.3. Formación de borra en hilatura y en el retorcido

Mencionaremos las investigaciones de P. Dolder, G. Mazingue y M. van Overbèke (10) así como las de H.-J. Henning (8), relativas a la influencia en hilatura de los diferentes valores de pH de las lanas no teñidas. En particular, las investigaciones de Henning, sobre lana cruda, muestran una mejora del comportamiento en hilatura con valores más elevados de pH del extracto acuoso de la lana. Opinión ésta caracterizada así:

«Las investigaciones efectuadas sobre el pH han confirmado que, en el campo de pH comprendido entre 7,5-10,5 (aproximadamente) existe una divergencia entre la protección de la fibra y su comportamiento en hilatura. Por consiguiente, no es suficiente exigir en función de la protección de la fibra, un pH lo más débil posible para la lana lavada y peinada. El empeoramiento en hilatura, unido a un pH demasiado débil, exige que se llegue a un compromiso. Se procurará conseguir un valor de pH que proteja de modo suficiente a la fibra y dé una influencia aceptable respecto al comportamiento de la lana en hilatura.»

El compromiso mencionado prevé un valor máximo de pH 9,8, lo que casi concuerda con el límite fijado aquí de 10.

A la vista de estos resultados, puede tenerse la impresión de que un aumento de valores de pH del extracto acuoso sea solamente provechoso en hilatura. No es éste el caso, como resulta de una investigación de M. van Overbèke (11). En este trabajo, una modificación alcalina de la lana, que se manifiesta por un aumento del grado en lantionina, provoca un aumento de polvo en el gillsado en la hilatura y en el retorcido. H. Zanh (12) ha demostrado igualmente que:

«En varios casos, podríamos igualmente demostrar que una reclamación relativa al peinado en hilatura llevaría a una alteración alcalina en el lavado de la lana con mugre. Dichos peinados tenían un pH de 10,2 y un grado en lantionina comprendido entre 0,5 % y 0,9 %.»

Una observación similar sirve para las partidas examinadas, dando lugar a un aumento de borras en el retorcido y en particular en el retorcido sobre una doble torsión.

En relación con la formación de polvo y de borra, se tiene todavía que considerar el punto de vista siguiente: una acción alcalina, relativamente suave, sobre la lana no puede ejercer influencia sobre las propiedades de las fibras y de fibras normales.

Pero el tratamiento alcalino suave influenciará más fuertemente a las fibras o partes de fibra ya alteradas, en particular los puntos de fibras que han sido modificados por la luz y las condiciones atmosféricas. Para éstas, la resistencia mecánica disminuirá, lo que dará lugar, en las transformaciones ulteriores, a un aumento de la formación de polvo y borra. Por consiguiente, el peligro de una alteración acumulativa para algunos puntos de las fibras, es otro argumento para fijar el límite superior del pH de la lana lavada a 10. La importancia de los puntos para la formación de polvo ha sido demostrada por Schönberger (11) y por una investigación profunda de G. W. Walls (14).

3.2.4. Influencia del vapor y del agua caliente

En todos los casos, cuando la lana no teñida sea sometida bien a la acción del vapor —por ejemplo en el vaporizado del hilo o del hilo retorcido, en el desecado— o a la influencia del agua caliente —por ejemplo en el fijado, en el lustrado húmedo—, es preciso contar con el peligro de una posible alteración si, de una parte, el pH del extracto acuoso de la lana no es tan débil, y de otra parte, si las condiciones de vaporizado, o de tratamiento al agua caliente no concuerdan

con el valor del pH. Se produce una destrucción más o menos importante de los puentes cisteínicos de la lana que son importantes para su calidad. A este respecto C. L. Bird (2) escribe:

«La lana es mucho menos resistente a los álcalis que a los ácidos, debido a los enlaces de la cistina que son estables en soluciones ácidas pero no alcalinas. La cuantía de la reacción hidrolítica depende del pH y de la temperatura de la solución. En un baño de desengrasado a pH 10, la temperatura no deberá sobrepasar de 50°C.»

A. Engeler et W. Schefer, al estudiar la significación del valor del pH para la estabilidad del almacenamiento y de uso de la lana (44), llegan, entre otras, a la siguiente conclusión:

«A causa de las complicaciones que supondría una orientación estricta del valor del pH de los artículos de lana hacia la industria, se considera como admisible un margen entre pH 3,5 y 8,5. Como lo demuestran los resultados de este estudio, el valor inferior corresponde por término medio a un límite de estabilidad de suficiente seguridad. En lo que respecta al valor superior, es válido al menos para la estabilidad de almacenamiento y la resistencia al calor. Se exceptúan vaporizaciones intensas que tienen consecuencias desfavorables en circunstancias adversas.»

H.-J. Henning y Cl. Sustman (15) en su investigación sobre el vaporizado en vacío de hilos de lana, llegan a las siguientes conclusiones:

«La modificación de la lana causada por el vaporizado depende del pH del hilo, de la temperatura y del tiempo de vaporizado. Cambios inapreciables se pueden producir sólo cuando el vaporizado se lleve a cabo durante 10 minutos a temperatura de hasta 95°C, supuesto que el hilo tenga un pH entre 4,5 y 7. En estas condiciones la modificación de la lana permanece aún tolerable si el vaporizado se efectúa a temperaturas de hasta 100°C. Si el hilo tiene un pH de, aproximadamente 9,5 y se vaporiza durante 10 minutos, la temperatura no deberá exceder en lo posible de 80°C. La influencia del valor pH del hilo en la modificación de la lana debida al vaporizado hace recomendable un ajuste de los valores pH de los peinados.»

En el «Wool Science Review» se encuentra una indicación concordante.

«... vaporizar un hilo de estambre con un pH de 9,9 durante 10 minutos a 90°C causa una descomposición considerable de la cistina. Se forma lantionina y la solubilidad urea-bisulfito disminuye. El vaporizar un hilo alcalino supone una alteración en la lana similar a la descomposición causada al calentarla en una solución de 0,1 N de carbonato sódico a 45°C.»

R. L. Orwell, A. Datyner y C. N. Nicholls (16) han examinado las temperaturas de vaporizado por debajo de 100°C. Uno de los resultados se cita como sigue:

«El segundo tipo de modificación es más evidente en la lana vaporizada a pH 9,3. El tratamiento a este pH causa considerables pérdidas de cistina así como la formación de cantidades aproximadamente equivalentes de lantionina, en tanto que la solubilidad urea-bisulfito desciende a valores muy bajos. Los anteriores efectos se observan en lanas vaporizadas a pH 6,0 y 3,0, pero la importancia de tales cambios se hace menor cuando los valores pH son más pequeños.»

En el caso del vaporizado a temperatura elevada, el límite de pH es, por consiguiente, mucho más elevado. Mencionemos a este respecto el trabajo de P. Miró (17) quien ha demostrado igualmente la influencia desfavorable de los valores elevados del pH en el vaporizado. No es necesario explicar la sensibilidad bien conocida de la lana frente a los álcalis para mostrar la influencia nefasta de los pH demasiado elevados de la lana, en la acción del agua caliente. En un trabajo de H.-J. Henning y de Cl. Sustman (15), se demuestra que en el vaporizado del

hilo en estado mojado, se producirán las mismas modificaciones que en el vaporizado del hilo en las condiciones normales de humedad.

3.2.5. Amarilleamiento

En la tintura de materias de lana de matices pastel, un valor demasiado elevado de pH del extracto acuoso de la lana no teñida puede ejercer una influencia desfavorable en el vaporizado de hilos y el fijado de tejidos, provocando un amarilleamiento (comparar con el párrafo 3.1.3.). Este amarilleamiento es tanto más fuerte cuanto más elevado es el pH. El amarilleamiento no es estable a la luz y presenta mala solidez a la luz para las coloraciones claras. En el «13. Arbeitstagung de Deutschen Wollforschungsinstitut», M. Breuers (18) ha mencionado las dificultades importantes que se relacionan con este problema y ha añadido que un pH, ya del 9,6, del extracto acuoso, es nocivo:

«En la figura, se puede ver que los hilos vaporizados una o dos veces, durante 15 minutos, en condiciones alcalinas, amarillean fuertemente...»

Por esta razón, el límite superior de pH = 10 debe ser de nuevo considerado como más bien demasiado alto que demasiado bajo.

3.2.6. Tintura

En la tintura de lotes importante con un valor de pH elevado, puede producirse una alteración alcalina, si en el calentamiento del baño, el ácido no neutraliza al mismo tiempo todas las partes del lote antes de alcanzar la temperatura crítica de 50°C, provocando una alteración alcalina de la lana.

«A propósito de las numerosas consideraciones sobre el valor óptimo del pH, se debe incluir, a mi entender, también el punto de vista de los tintoreros: un valor demasiado elevado del pH no parece aceptable. También, los baños de tintura ligeramente ácidos —por ejemplo por la presencia de sulfato amoníaco— pueden modificarse por la presencia de lana fuertemente alcalina. La situación se vuelve aún más crítica en la tintura a alta temperatura, si los ajustes necesarios de colorante deben ser hechos en el baño del mismo pH. En tales condiciones, se descubre una disminución mayor de cistina. En consecuencia, debe hacerse la pregunta: ¿es admisible que el pH de peinados sea fijado solamente después de exámenes mecánicos y tecnológicos?»

En fin, podría decirse todavía, según Henning y M. Hirtz (20) que el pH inicial de la lana lavada es un punto poco importante para el resultado de la tintura. Así, se pueden obtener tintes diferentes de la tintura en un mismo baño, cuando la materia provenga de diferentes lotes de la lana cruda presentando valores de pH diferentes. Para las lanas carbonizadas, este punto de vista es todavía más importante (ver párrafo 4.2.2).

3.3. Posibilidad de realización práctica del límite de pH 10

El límite superior de pH 10 para la lana lavada y peinada, no es una exigencia teórica, sino que debe realizarse en la práctica y se realiza. Esta exigencia está considerada hoy día como segura, a pesar de las objeciones contra este límite. Hace poco tiempo, por ejemplo, R. Hullah (1) afirmaba:

«El desengrasado de lana sucia en condiciones neutras produce una lana con un pH del extracto acuso en la zona de 8,5 a 9, siendo debida la ligera alcalinidad a la liberación de potasa y otras sales alcalinas.»

En un trabajo de R. Bielen (22), realizado sobre 51 peinados crudos no trata-

dos, 21 tenían un pH superior a 10. Es una proporción relativamente elevada, pero estos resultados muestran al mismo tiempo que, en la mayoría de los casos, valores de pH inferiores a 10 pueden alcanzarse. Para mejorar la situación, Bielen propone:

«Señalemos que si, por otras razones, el límite superior de 10, actualmente considerado para el pH de extracto acuoso de las lanas con borra debería ser extendido a los peinados, convendría no practicar un calandrado alcalino que tendría por efecto elevar el pH de materias situadas ya en límites aceptables.»

Aparte de esto, tenemos a nuestra disposición datos prácticos. El Dr. Offermann, Offingen, ha demostrado que, en el caso de materias acumuladas durante dos años, sobre 46 lotes de lanas lavadas y peinadas, uno solamente tenía un pH superior a 9,5, 34 lotes estaban comprendidos entre 8,5-9,5 y el resto tenía un pH por debajo de 8,5. Igualmente «ASA Kontinentale Wollspinnereien GmbH, Stolberg» han constatado que, sobre 150 lotes acumulados durante varios años, no había más que 9 con un pH de extracto acuoso de la lana superior a 10. M. Geiger, de la «Kammgarnspinnerei Joh. Wilh. Scheidt A.G., Kettwig», nos ha comunicado recientemente que la mayoría de los peinados hilados allí, tenían valores de pH situados alrededor de 9,5. Según su opinión, los valores de pH de peinados de alrededor 9,5, con 10 como límite superior, son considerados corrientes en la República Federal Alemana.

Por otro lado, la casa Procalp, Mazamet, se expresa en el sentido de que un lavado neutro de la lana es posible; que es preciso no obstante, si la lana lavada está regulada sobre un pH de extracto acuoso de 8,5 a 9 y los peinados de 8,5 a 9,5.

Por consiguiente, los resultados de las investigaciones de P. Dolder, G. Mazingue y M. van Overbèke (10) así como los de H.-J. Henning (8) se han visto confirmados en la práctica. Esto quiere decir que los peinados con valores de pH inferiores a 10, pueden ser hilados sin dificultad —en particular sin perturbación de cargas electrostáticas— si las condiciones apropiadas de humedad y de ensinaje son aplicadas. Henning menciona resultados prácticos, obtenidos en países escandinavos, que hablan en favor de un valor de pH del extracto acuoso de 9,5.

4. Puntos de vista respecto al límite inferior de pH de las lanas carbonizadas

4.1. Modificación de la lana

4.1.1. Generalidades

Es bien conocido que, frente a los ácidos, la lana es esencialmente más estable que respecto a los álcalis, ya que los enlaces cisteínicos, que aportan una gran contribución a la tenacidad de la lana, resisten a los ácidos. Una influencia demasiado fuerte del ácido provoca una alteración por ataque de las cadenas principales. Por consiguiente, una lana puede ser modificada desfavorablemente en el carbonizado. Lo que es determinante, para una eventual disminución de la calidad, son las condiciones de trabajo del carbonizado propiamente dicho. El valor de pH del extracto acuoso de las lanas carbonizadas y neutralizadas, depende menos de estos factores que de la neutralización; de manera que —contrariamente al valor del pH de la lana lavada— éste no puede ser válido como indicador de una modificación en cuanto a su resistencia, su color, causada eventualmente en el carbonizado.

4.1.2. Carga de la lana

De la misma manera que existe una relación entre el pH y el porcentaje en álcali de la lana, existe igualmente en el sector ácido, una relación entre el por-

centaje en ácido de la lana y el valor de pH de su extracto acuoso, de modo que, de una forma análoga, a lo dicho en el capítulo 3.1.4 se puede hablar de una carga de la lana, cuando el valor de pH se sitúa demasiado bajo. En lo que respecta a la relación que existe entre el porcentaje ácido y el pH del extracto acuoso de las lanas carbonizadas, puede decirse según (24):

«Los resultados muestran... que la correlación no es suficiente para poder sustituir un método por el otro. Los resultados se hallan muy dispersos, especialmente en lo que se refiere a muestras débilmente ácidas. Pueden anticiparse diversas razones que justifiquen tales diferencias: ionización incompleta del enlace ácido a la fibra, o la presencia de una solución tampón. Por estas razones parece más indicado usar el contenido ácido que el pH para caracterizar las muestras.»

De la misma manera, H. Zahn (7) recomienda muy encarecidamente tomar en consideración el porcentaje en ácido. Aunque la correlación no es muy estrecha según los datos (24) y los nuevos resultados de J. Knott (25), a un valor de pH 4,0 corresponde un porcentaje en ácido sulfúrico comprendido entre 0,6 y 0,9 %. Tales cargas deben considerarse como demasiado elevadas. Cuando se pasa el límite de pH 5, el campo de dispersión del porcentaje en ácido es de alrededor 0,3 % a 0,6 % y esto puede ser considerado —como para el 0,5 % en porcentaje de sosa del capítulo 3.1.4.— como admisible. El límite inferior de pH de la lana carbonizada a fijar será, pues, de 5.

4.2. Influencias desfavorables de los valores demasiado débiles de pH para los tratamientos ulteriores

4.2.1. Aptitud al almacenamiento

En el almacenamiento de las lanas carbonizadas que posean un valor muy débil de pH —por lo tanto un porcentaje elevado en ácido— se produce un corte de las cadenas peptídicas. La consecuencia de esta degradación es el aumento de la solubilidad alcalina en el almacenamiento y una disminución de la tenacidad de las fibras. Según H. Zahn (26), la solubilidad alcalina de un tejido fuertemente ácido, después de 15 días de almacenaje, pasa de 20 a 40 %. No obstante, de una forma habitual, las materias carbonizadas tienen menos ácido que el tejido empleado en la investigación precedente. Por consiguiente, la estabilidad al almacenaje, no es el punto de vista más importante para la fijación del límite inferior del pH y del porcentaje en ácido, pero el hecho mencionado más arriba, habla en favor de un porcentaje lo más débil posible de ácido sulfúrico libre para las lanas carbonizadas.

4.2.2. Tintura

La velocidad de absorción de un colorante sobre la lana depende de su estado de carga, por consiguiente del valor de pH de la superficie interna de la lana. Cuanto más débil sea el valor de pH, más rápidamente se fijará la molécula de colorante negativo sobre un grupo básico positivo cargado de la lana. De esto resulta una tintura irregular cuando la parte a teñir es una mezcla de lanas con valores de pH diferentes y si no se dispone del tiempo suficiente para dejar previamente la lana en el baño hasta que las diferencias de pH sean igualadas. La dificultad se produce de una manera más pronunciada con la utilización de colorantes de pesos moleculares elevados, porque estas moléculas tienen una gran afinidad y un coeficiente de difusión débil.

En la práctica, se encuentran dificultades para igualar las lanas con diferentes

valores de pH, como F. Funck (27) explica: «Por consiguiente, nada es más natural que el deseo de disminuir el riesgo inherente a la tintura. Para esto, es preciso la entrega de fibras pretratadas suavemente y en las cuales el porcentaje en ácido sea lo más uniforme posible. El lavado antes de la tintura es relativamente débil y muy a menudo neutro. Este lavado no es siempre capaz de igualar las diferencias. Cuando se utilizan, en razón de su solidez, colorantes que se fijan en medio ligeramente ácido, en una mezcla de lanas con capacidades de absorción de colorantes diferentes, se obtienen diferencias de tintura. Estas diferencias son tanto más elevadas cuanto más sólido es el colorante. Como un profano puede comprender, cuando el pH de la mezcla de la lana varía de 7 a 11 (lanas que provienen de lavaderos diferentes y también de un mismo lavadero) y si, a esta mezcla, se le añaden además lanas carbonizadas con pH comprendidos entre 4 y 11, se obtendrán comportamientos diferentes durante la tintura».

Para tener una tintura bien uniforme, de un lote de distintas partidas, la exigencia será reducir al mínimo las diferencias de pH de todos los lotes. Esto significa que el límite inferior del pH de las lanas carbonizadas debe ser lo más elevado posible, mejor 5 que 4.

4.2.3. Confección

4.2.3.1. Destrucción de los hilos celulósicos durante el planchado

Si queda todavía ácido sulfúrico sobre una materia que ha sido carbonizada, la presencia de ácido sulfúrico puede conducir a la destrucción, sobre todo en el planchado, de los hilos de algodón y de las fibras de celulosa regenerada.

H. Zahn (28) dice:

«Si, desde el punto de vista de la lana, un campo de pH entre 4,5-7 es considerado como óptimo, hace falta señalar no obstante la destrucción posible de las fibras celulósicas (hilos de coser). W. Schönberger ha determinado, en sus investigaciones, que el límite crítico se sitúa para un pH de 4,5. Los pH más bajos provocan una degradación química de las fibras celulósicas, bien por la acción de solución de ácido sulfúrico o por el extracto de la lana que contiene ácido sulfúrico.»

Se puede concluir diciendo que el límite de pH igualado a 4 es demasiado bajo.

4.2.3.2.

La velocidad con la cual los fieltros y los tejidos se dejan trabajar y fijar por la prensa de planchar, no depende solamente de la temperatura y del grado de humedad, sino también del pH de la materia. El fijado no es suficiente para los valores débiles de pH. V. Kopke (29) ha indicado en su exposición, en la «13. Arbeitstagung de los Deutschen Wollforschungsinstituts» que la fijación al vapor en autoclave, a 120°C, se hace más rápidamente con tejidos ligeramente alcalinos o neutros que con tejidos ácidos.

La situación con respecto al fijado químico es mencionada a continuación (3):

«El fijado químico se basa en la sulfitosis de los enlaces bisulfuro de la cistina de la lana. El tejido debe mantenerse en el recorrido óptimo de pH para esta reacción —es decir, entre 4 y 5— lo que puede lograrse midiendo de forma periódica el valor pH del tejido. Se obtienen fijados deficientes si la lana es demasiado alcalina o demasiado ácida; esta última puede bien ser el estado de la lana tras un carbonizado con insuficiente neutralización.»

4.3. Posibilidad de realización práctica del límite inferior del pH

En 1964, G. Satlow y sus colaboradores (30) llegaron a la conclusión siguiente tras su investigación sobre 17 lanas carbonizadas:

«El grado de neutralización encontrado en las lanas carbonizadas, puede ser diferente. Frente a las lanas carbonizadas en el período 1958-69, existe en general una disminución de la neutralización.»

La razón está en que, sobre 17 lanas, 11 tenían un pH del extracto acuoso por debajo de 5 y, entre éstas, algunas presentaban un pH inferior a 4.

Investigaciones recientes de J. Knott (25) muestran, por el contrario, otra imagen. Así, en el examen de 12 lanas carbonizadas industrialmente, sólo un lote presentaba un pH por debajo de 5. Se trata indudablemente de la consecuencia de las discusiones habidas sobre cómo obtener una mejor desacidificación, en las que tomaron parte los carbonizadores y la industria utilizadora y los institutos de investigación. Estas discusiones duran desde hace numerosos años. El Dr. Offerman, Offingen, encontraba resultados similares en la comparación de los valores de los pH de las lanas carbonizadas durante 1961/62 con los de 1967/68. Así, sobre 116 lotes de 1961/62, 37 % tenían un valor de pH por debajo de 4,7, mientras que, para el período de 1967/68, sobre 70 lotes no se halló más que el 7 %. Nuevas experiencias muestran todavía una imagen mejor, ya que sobre 67 lotes examinados, no hubo más que el 3 % que se encontrara por debajo de 5. Estas cifras muestran el esfuerzo realizado por los carbonizadores a fin de satisfacer los deseos de la industria de transformación. Por otro lado, estos resultados muestran que la exigencia de un límite inferior de pH 5 para las lanas carbonizadas no es exagerada, pero que esta exigencia puede lograrse en la neutralización correspondiente.

5. Puntos de vista sobre la elección del límite superior de la solubilidad alcalina

5.1. Generalidades

En lo que concierne al límite inferior de la solubilidad alcalina (S.A.), no existen más que diferencias mínimas entre el valor del «Blue Book» y el propuesto por las dos comisiones, de manera que no es necesario insistir sobre este punto. Con un límite inferior demasiado débil de la S.A., no se obtiene una cierta protección contra una modificación alcalina de la lana, pero en comparación con otras características, la S.A. es proporcionalmente menos sensible. Por el contrario, lo que se manifiesta de una manera más esencial es el aumento de la S.A. En la acción de los ácidos o de un medio oxidante o incluso de las condiciones atmosféricas, la S.A. aumenta y eso significa que: (31)

«Un aumento de la S.A. significa siempre una alteración química y una disminución de las propiedades mecánicas, como por ejemplo, la resistencia a la abrasión.»

La disminución de las propiedades mecánicas depende del tipo de ataque químico (32). En cualquier caso, hay que dar una gran importancia a la fijación del límite superior de la S.A.

5.2. Materias lavadas

Por lo que se refiere a la S.A. de las lanas lavadas o peinadas no tratadas químicamente y, en particular, no aclaradas o no blanqueadas, existen toda una serie de valores de experiencias, M. van Overbèke (33), indica como normal

una S.A. comprendida entre 12 y 14 %. G. Wibeaux, G. Mazingue y M. van Overbèke (34) encuentran que la S.A. de las lanas más finas se sitúa entre 12,2 % y 17,6 %. En un estudio sobre 51 peinados crudos, R. Bielen (22) ha mostrado que, aparte un lote que daba una S.A. del 19 %, todos los otros lotes presentaban una S.A. por debajo de 17 %. Entre ellos, algunos presentaban valores inferiores de la S.A. hasta 8,5 %; no obstante, los peinados correspondientes tienen siempre un valor muy elevado del pH del extracto acuoso. M. Greuel, F. Hadwich y H.-J. Henning (35) han obtenido, sobre 14 lanas lavadas con borra, todas de calidades diferentes, la cifra de 18 % como valor máximo de la S.A. Según todos estos resultados es preciso considerar como anormal para una lana, un valor de S.A. superior a 18 %. Aparte de esto, K. Lees y F. Elsworth han encontrado como normal un valor de la S.A. cercano a 20 % incluso para un tejido «en buen estado» en el carbonizado y para las materias teñidas ácidas, excepto para la tintura ácida con 6 a 8 % de ácido sulfúrico. En estas condiciones debe admitirse, para una lana lavada, que la exigencia de una S.A. igual, como máximo, al 20 %, es justificable y no demasiado severa. Este valor contiene todavía un cierto margen para desviaciones en relación a los valores máximos habitualmente encontrados.

5.3. Materias carbonizadas

El carbonizado apenas provoca un aumento de la S.A. si el tratamiento es correcto y si no hay blanqueamiento. Esto se indica así en el artículo ya citado de K. Lees y F. Elsworth (36), y en una publicación de J. Brach (37). El resumen (38) siguiente, señala con toda claridad la misma conclusión:

«(1) Una solubilidad al álcali baja no presupone la posibilidad de que la lana sea dañada por el carbonizado.

(2) Una solubilidad al álcali elevada indica que la lana ha sido dañada por el ácido acuoso. Esto sugiere que la sección de secado del equipo es defectuosa, es decir, escasez de aire o temperatura excesiva; o bien que la lana no ha sido debidamente neutralizada y ha sufrido algún daño de tipo hidrolítico después del carbonizado.

A estas conclusiones se ha llegado en la práctica. Muestras de lana obtenidas de fábricas en condiciones operatorias normales no mostraron un aumento mayor en la solubilidad al álcali en ninguna fase del proceso de carbonizado. El único aumento, y pequeño, tuvo lugar durante la inmersión en la tina ácida.»

Así, se tiene necesidad de fijar el límite de la S.A. de las lanas carbonizadas, solamente ligeramente más alto que la lana correspondiente no carbonizada. Puede encontrarse, en este resultado, la justificación de fijar el valor de la S.A. a 22 %, para la lana carbonizada no blanqueada.

Un límite superior de la S.A. fijada a 22 % puede obtenerse industrialmente como resulta de las investigaciones de J. Brach (37) y Satlow y colab. (30). Estos autores demostraron que, por dosificación del ácido cisteico, una lana carbonizada poseyendo una solubilidad alcalina superior al 22 %, había sido blanqueada. El Dr. Offerman, Offingen, ha establecido para el período de marzo 1967 a marzo 1968 que el 90 % de los 70 lotes de lanas carbonizadas analizadas tenían una S.A. comprendida entre 14 y 22 % y aún así, esta proporción podía ser todavía aumentada. Referente a 77 lotes de borras carbonizadas, 22 % sobrepasaron el límite del 22 % para la S.A. Las borras contienen, como es bien conocido, una parte importante de puntas de fibras, las cuales han soportado la influencia de las condiciones atmosféricas y poseen por este hecho una S.A. más elevada. Además, las puntas son más sensibles a los ácidos, así se explica el hecho que las borras puedan tener una S.A. superior al 22 %. Es por lo que el grupo de trabajo Kulenkampff

ha propuesto para las borras carbonizadas un límite superior especial del 25 %, mientras que la comisión Offerman exige uniformemente una S.A. del 22 % para toda materia carbonizada. Para una decisión definitiva, se deberían reunir todavía más valores de experiencias.

6. Extracto diclorometánico

Para establecer un límite superior del extracto diclorometánico (porcentaje residual en grasa), los factores esenciales son: un porcentaje elevado en grasa puede implicar una cantidad importante de sustancias extrañas, causar dificultades en los tratamientos ulteriores, por ejemplo, el encolado y el arrollamiento de fibras en hilatura, una tintura irregular, una mala solidez al frotamiento y dar lugar a un comportamiento defectuoso en el empleo. Todos estos puntos hablan en favor de un límite del extracto acuoso diclorometánico lo más débil posible. A este respecto, el límite fijado de 1,25 % en el «Blue Book» parece demasiado elevado y este límite según las comisiones Offerman y Kulenkampff deberían ser rebajado a 1 %. Tal tolerancia puede obtenerse en la práctica, así los resultados de R. Bielen (22), muestran que, sobre 51 peinados crudos no aprestados, ni un solo lote tenía un extracto diclorometánico superior al 1 %. Igualmente, los resultados de J. Knott (25) referente a 12 lanas carbonizadas industrialmente, muestran que ningún lote sobrepasó el 1 %. Según la comunicación de M. H.-G. Heintze, Hameln, para la industria de tapicería especialmente, se ha podido realizar en la práctica un límite inferior al 1 %.

El límite inferior del extracto diclorometánico es muy poco utilizado. A pesar de esto, debería tomarse en consideración. Un desengrasado demasiado fuerte de la lana en el lavado, puede reportar perjuicio en la operación. G. Nitschke (39) ha tratado de este tema y R. E. Belin (40) menciona que:

«En el peinado existe un nivel óptimo de grasa residual, que da cintas de longitud de fibra de altos promedios. Se demuestra así que si la grasa residual de la lana lavada pudiera mantenerse a aproximadamente 0,8 % poco se ganaría con la adición de un aceite especial para peinados.»

Aparte M. Kehren (41), G. Nitschke y Mazamet (43) señalan que un porcentaje demasiado débil de grasa puede provocar una disminución de las propiedades mecánicas de la lana. La indicación de un límite inferior de 0,3 % para el extracto diclorometánico podría ser deseable, pero deberían ser realizadas experiencias suplementarias para fijar un límite definitivo.

7. Conclusiones

Los argumentos aquí reunidos sugieren que, en contra de los valores que se encuentran en la tabla del capítulo 1, las tolerancias siguientes pueden proponerse:

Para las materias lavadas: Valor máximo de pH 10, Solubilidad alcalina 10-20 %, Extracto diclorometánico 0,3 % (eventualmente más alto) —1 %.

Para las materias carbonizadas: Valor de pH superior a 5, máximo, porcentaje en ácido de 0,5 %, solubilidad alcalina de 11-12 % (para las borras eventualmente valor más elevado), extracto diclorometánico 0,3 % (eventualmente más alto) —1 %. En líneas generales, estas recomendaciones coinciden con las proposiciones de la comisión Offerman.

Este informe debe contribuir a llamar de nuevo la atención sobre la insuficiencia de los valores, ya establecidos, encontrados en el «Blue Book» página 28b. Además, se debe pedir la revisión de estos valores. Mientras que una modificación de estos valores no haya tenido lugar, la Industria, que está interesada por las tolerancias más estrechas propuestas y justificadas en este informe, puede proceder mediante acuerdos bilaterales a nivel de fábrica o de Asociaciones.

8. Agradecimientos

Damos las gracias por la ayuda recibida para el desarrollo de este trabajo al Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen y al International Wool Secretariat, Londres y Düsseldorf. Al mismo tiempo, agradecemos a M. J. Knott la traducción de este informe al francés.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. Hullah: Technischer Ausschuss der Internationalen Wollvereinigung, Rapport Nr. 14, Paris, Junio 1969.
- (2) C. L. Bird: The Theory and Practice of Wool Dyeing, 3rd. edit., The Society of Dyers and Colourists, Bradford 1963, S. 10 y 46.
- (3) H. Zahn: Wool Science Review Nr. 32, Julio 1967, S. 3.
- (4) H. Zahn, G. Blankenburg und E. Siepmann: Textil Rundschau **18** (1963) 523.
- (5) B. Koussens, P. Ponchel und G. Mazingue: Bullet. Institut Textile France **22** (1968) 477.
- (6) W. J. Onions: Wool; An Introduction to its Properties, Varieties, Uses and Production, Ernest Benn Ltd., London 1962, S. 41 y 42.
- (7) H. Zahn: Melliand Textilber. **50** (1969) 807.
- (8) H.-J. Henning: Zeitschr. f.d. ges. Textilind. **69** (1967) 237.
- (9) W. V. Bergen: Wool Handbook, vol. 1, 3rd. edit., Interscience Publishers, New York y London 1963, S. 774.
- (10) P. Dolder, G. Mazingue und M. van Overbèke: Bull. Institut Textile France **15** (1961) Nr. 95, 7.
- (11) M. van Overbèke: Bulletin Trimestriel, Centre Textile de Contrôle et de Recherche Scientifique Nr. 56 (1962) 545.
- (12) H. Zahn: Textil-Rundschau **19** (1964) 573.
- (13) Schönberger: Textil-Praxis **14** (1959) 600.
- (14) G. W. Walls: Journ. Textile Inst. **54** (1963) T79.
- (15) H.-J. Henning und Cl. Sustmann: IIIe Congrès International de la Recherche Textile Lainière, Paris 1965, III S. 539 und Melliand Textilber. **47** (1966) 530.
- (16) R. L. Orwell, A. Datyner und C. H. Nicholls: Journ. Soc. Dyers Col. **82** (1966) 441.
- (17) P. Miró: Investig. e Inform. Textil **12** (1969) 199.
- (18) M. Breuers: Zeitschrift f.d. ges. Textilind., im Druck.
- (19) G. Nitschke: Zeitschr. f.d. ges. Textilind. **69** (1967) 26.
- (20) H.-J. Henning und M. Hirtz: Textil-Praxis **21** (1966) 344.
- (21) H. Zahn: Melliand Textilber. **50** (1969) 807.
- (22) R. Bielen: Technischer Ausschuss der Internationalen Wollvereinigung, Rapport Nr. 2, Paris, Diciembre 1968.
- (23) Dazu sei hier nur hingewiesen auf Wool Science Review Nr. 25, Septiembre 1964, S. 45, Wool Science Review Nr. 26, Diciembre 1964, S. 25 und L. R. Mizell, A. E. Davis und E. C. Oliva: Americ. Dyest. Report. **52** (1963) P51.
- (24) Wool Science Review Nr. 25, Septiembre 1964, S. 49.
- (25) J. Knott: Annal. Scientif. Textil. Belges Nr. 3 (1969) 40.
- (26) H. Zahn: Melliand Textilber. **42** (1961) 421.
- (27) F. Funck: Textil-Praxis **20** (1965) 117.

- (28) H. Zahn: Anwendung chemischer Prüfmethode bei der Untersuchung von Wolltuchen; Vertrauenstelle für Lieferungstuchmacher, Erpel/Rhein, Helf 9, 1961, S. 30.
- (29) V. Kopke: Zeitschr. f.d.ges. Textilind. (en imprenta).
- (30) G. Satlow, Kl. Ziegler, M. Wisser und S. Cieplik: Zeitschr. f.d. des Textilind. **66** (1964) 803.
- (31) H. Zahn: Quantitative chemische Prüfmethode für Wolle in: H. Doehner und H. Reumuth, Wollkunde, 2. Aufl., P. Parey, Berlin y Hamburgo 1964, S. 116.
- (32) F. F. Elsworth und S. L. Anderson: IIIe Congrès International de la Recherche Textile Lainière, Paris 1965, II S. 21; vergl. auch (31).
- (33) M. van Overbèke: Bullet. Institut Textile France **14** (1960) Nr. 87, 35.
- (34) G. Wibaux, G. Mazingue und M. van Overbèke: Bullet., Institut Textile France: **14** (1960) Nr. 87, 61.
- (35) M. Greuel, F. Hadwich und H.-J. Henning: Technischer Ausschuss der Internationalen Wollvereinigung, Rapport Nr. 6, Paris, Diciembre 1969.
- (36) K. Lees und F. F. Elsworth: Journ. Soc. Dyers. Colour. **68** (1952) 207.
- (37) J. Brach: Annal. Scientif. Textil. Belges Nr. 3 (1959) 67.
- (38) Wool Science Review Nr. 26, Diciembre 1964, S. 36.
- (39) G. Nitschke: Textil-Praxis **15** (1960) 784.
- (40) R. E. Belin: Journ. Textil Inst. 58 (1967) 169.
- (41) M. Kehren: Zeitschr. f.d. ges. Textilind. **57** (1955) 1583.
- (42) G. Nitschke: Textil-Praxis **15** (1960) 697.
- (43) Lab. Essais, Chambre de Commerce, Mazamet, Nr. 2 (1963) 60.
- (44) A. Engeler und W. Schefer: Textil-Rundschau **18** (1963) 57.